

Semiconductor gas sensor for air pollution monitoring

Patent number: DE4442396
Publication date: 1996-05-30
Inventor: HAUSNER MARTIN (DE); ZACHEJA JOHANNES DR
RER NAT (DE); GERBLINGER JOSEF DR ING (DE);
BINDER JOSEF PROF DR RER NAT (DE)
Applicant: HAUSNER MARTIN (DE); ZACHEJA JOHANNES DR
RER NAT (DE); GERBLINGER JOSEF DR ING (DE);
BINDER JOSEF PROF DR RER NAT (DE)
Classification:
- **international:** G01N27/416; H01L49/00
- **european:** G01N33/00D2E, G01N27/12
Application number: DE19944442396 19941129
Priority number(s): DE19944442396 19941129

Also published as:



DE19544303 (A1)

Abstract of DE4442396

The gas sensor uses a thin layer of silicon (1) to hold a field electrode (4) of precious metal or polycrystalline silicon below a sensor layer (2) carrying interdigital electrodes (3). The field electrode is insulated from the substrate by a layer of silicon dioxide or silicon nitride (5) and from the sensor by another oxide layer (6). To achieve an even passage of the electrical field across the sensor, a second silicon substrate (8) carries a metallised electrode (9) above the sensor. This is attached to the first substrate by means of the "flip-chip" technique or by electrically conductive adhesive (10). In this way the distance between the field electrodes and thus the air gap is minimised. By application of bias voltages gas desorption is quickly measured.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 42 396 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
G 01 N 27/416
H 01 L 49/00

⑳ Aktenzeichen: P 44 42 396.9
㉔ Anmeldetag: 29. 11. 94
㉕ Offenlegungstag: 30. 5. 96

DE 44 42 396 A 1

㉑ Anmelder:

Hausner, Martin, 28217 Bremen, DE; Zacheja,
Johannes, Dr.rer.nat., 27412 Bülstedt, DE; Gerblinger,
Josef, Dr.-Ing., 86637 Wertingen, DE; Binder, Josef,
Prof. Dr.rer.nat., 27726 Worpswede, DE

㉒ Erfinder:

gleich Anmelder

⑤④ Vorrichtung und Verfahren zur Steuerung der Selektivität von gassensitiven chemischen Verbindungen über externe Potentiale

⑤⑦ Die Erfindung beschreibt ein in Silizium-Technologie gefertigtes, mikrostrukturiertes Substrat, mit dem an resistive Halbleiter-Gassensoren ein zusätzliches definiertes elektrisches Feld angelegt werden kann. Dadurch wird bei Angebot von Mischgasen eine Selektivitätserhöhung der Gassensoren erreicht.

DE 44 42 396 A 1



Beschreibung

Bei der Messung von Luftschadstoffkonzentrationen (im wesentlichen Kohlenmonoxid und Stickoxide im ppm- und ppb-Bereich) werden in den letzten Jahren wegen ihrer relativ geringen Produktionskosten und ihrer hohen Empfindlichkeit zunehmend resistive Gassensoren eingesetzt. Sowohl die Elektrodenstrukturen als auch die gassensitiven Schichten dieser Sensoren werden vorwiegend in Dick- und Dünnschichttechnik ausgeführt. Der Meßeffect ist eine reversible Widerstandsänderung der halbleitenden Sensorschicht bei konstanter Sensortemperatur, die durch eine Partialdruckänderung des zu detektierenden Gases in der Umgebungsumgebung hervorgerufen wird. Als Sensorschichten finden bei der Immissionskontrolle (z. B. Lufteinlaßsysteme bei Klimaanlage) u. a. organische Halbleiter wie Metall-Phtalocyanine wegen ihrer hohen Sensitivität Verwendung. Bei der Emissionskontrolle (z. B. Funktionskontrolle von Drei-Wege-Katalysator und λ -Sonde) können wegen den hohen auftretenden Temperaturen von über 500°C ausschließlich Metalloxide verwendet werden. Eine Heizung der Sensoren ist in beiden Fällen nötig, um eine stabile Sensorfunktion zu gewährleisten.

Allen resistiven Gassensoren gemeinsam ist das Auftreten von Querempfindlichkeiten bei sog. Mischgasituationen, d. h. bei nicht-inerten Trägergasen (z. B. feuchte Luft) und/oder dem Vorhandensein von weiteren Gasen im Prüfgas. Der Grund hierfür ist zum einen, daß die verschiedenen Gase zwar separat, aber gleichzeitig mit der Sensorschicht wechselwirken und deren Leitfähigkeit beeinflussen. Dadurch ist aus dem Gesamtsignal des Sensors keine eindeutige Aussage über die einzelnen Gaspartialdrücke möglich. Zum anderen ist bei der Koadsorption von zwei oder mehreren Gasen eine Reaktion dieser Gase an der Festkörperoberfläche möglich, die dazu führt, daß zwischen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors und der Änderung des Partialdrucks des zu detektierenden Gases kein eindeutiger Zusammenhang besteht. Das Problem mangelnder Selektivität besteht grundsätzlich bei allen Gassensoren (u. a. resistive und kapazitive). Um die Selektivität zu erhöhen, muß eine genaue Auswahl und Abstimmung der verschiedenen Materialien (Sensorschicht, Elektroden, Substrat, etc.) erfolgen, die jedoch nur bei vorher bekannten, wenig komplexen Gaszusammensetzungen oder bei einer relativ großen Konzentration des zu detektierenden Gases im Vergleich zu den Störgasen zu einigermaßen befriedigenden Ergebnissen führt. Außerdem kann jeder Sensor nur auf eine einzige Gaskomponente hin optimiert werden, d. h. es kann nur eine einzige Luftschadstoffkonzentration gut erfaßt werden. Für die Detektion mehrerer Gaskomponenten benötigt man dann einen Array aus genügend vielen Einzelsensoren, der mit mathematischen Verfahren ausgewertet werden muß. Ebenso ist die Verwendung eines Quasi-Arrays möglich, d. h. ein einzelner Sensor kann durch Variation der Heizleistung in verschiedene Temperaturbereiche mit unterschiedlicher Sensitivität und Querempfindlichkeit gebracht werden.

Mit der hier erläuterten Erfindung ist es möglich, unabhängig von Sensormaterial und Gaszusammensetzung eine wesentliche Selektivitätserhöhung bei (resistiven) Gassensoren zu erreichen, ohne die sonstigen Eigenschaften wie Sensitivität und Ansprechverhalten negativ zu beeinflussen. Der beschriebene Sensoraufbau kann bevorzugt in Silizium-Standard-Technologie ge-

fertigt werden und bietet gegenüber einer Array-Anordnung einen großen Preis/Leistungs-Vorteil wegen der geringeren benötigten Chipfläche und der einfacheren Auswertelektronik. Außerdem ist wegen dem einfachen Aufbaus eine relativ geringe Ausschußquote bei der Produktion zu erwarten.

Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den bei liegenden Zeichnungen.

Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen und in Alleinstellung einsetzbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Beschreibung der Meßanordnung (s. Abb. 1)

Das Siliziumsubstrat (1) ist dadurch gekennzeichnet, daß sich unter der Sensorschicht (2), die mit Interdigitalelektroden (3) aus Edelmetall oder hochleitendem Metalloxid kontaktiert wird, eine Feldelektrode (4) aus Metall oder polykristallinem Silizium befindet, die durch eine Siliziumdioxid- bzw. Siliziumnitridschicht (5) gegen das Substrat sowie durch eine zweite Oxidschicht (6) gegen die Sensorschicht isoliert ist. Auf der Rückseite oder unter der Feldelektrode (4) befindet sich, ebenfalls elektrisch isoliert, eine mäanderförmige Heizstruktur (7) aus Edelmetall. Alternativ kann auch die Elektrode (4) im Zeitmultiplex sowohl als Heizung als auch als Feldelektrode verwandt werden, wenn die Gleichgewichtseinstellung in der Sensorschicht schnell gegenüber der Abklingkonstante der Sensortemperatur ist. Wenn für die Heizungsspannung und die Feldspannung das gleiche Massepotential zulässig ist, so ist auch eine gleichzeitige Funktion als Heizung und Feldelektrode möglich. Das elektrische Feld wird in diesem Fall von der BIAS-Spannung zwischen Feldelektrode (4) und einer der beiden Interdigitalelektroden (3) erzeugt.

Um einen homogenen Verlauf des elektrischen Feldes durch die gassensitive Schicht zu erreichen und den Einfluß parasitärer Felder zu minimieren, ist es vorteilhaft, über der Sensorschicht noch eine zweite Feldelektrode anzubringen. Dies erfolgt indem eine zweites Substrat (8), vorzugsweise aus Silizium, das, wie in Abb. 1 gezeigt geätzt und mit einer Metallisierung (9) versehen wird, mittels "Bump"-Technik (vergleichbar der "Flip-chip"-Technik) oder Klebetechnik auf dem bereits beschriebenen Substrat (1) aufgebracht wird. Die Kontaktierung der oberen Feldelektrode gestaltet sich besonders einfach, wenn die Klebestellen aus elektrisch leitendem Material bestehen. Der Kontakt der Sensorschicht mit der Gasphase erfolgt im beschriebenen Fall durch laterale Anströmung. Sollte frontale Anströmung der Sensorschicht erwünscht sein, um das Ansprechverhalten zu verbessern, so kann das obere Silizium-Substrat zusätzlich gitterförmig durchätzt werden. Der elektrische Feldverlauf wird dadurch nur unwesentlich inhomogener.

Da bei Verwendung von Bond- und Klebetechniken die Breite des Luftspalts und somit der Abstand zwischen den beiden Feldelektroden durch die Höhe der Klebestelle vorgegeben wird (ca. einige 10 µm), kann es nötig sein, sehr hohe Spannungen an die Elektroden anzulegen, um eine genügend hohe Feldstärke in der sensitiven Schicht zu erreichen. Um diese Spannung zu verringern, ist es vorteilhaft, ein Vorhaltemaß [(11) in Abb. 2 und 3]] auf einer der beiden Silizium-Scheiben vorzusehen (hier exemplarisch die obere Scheibe), und



so den Abstand je nach Genauigkeit des verwendeten Verfahrens auf einen oder einige wenige μm zu verringern. Dieses Vorhaltemaß (ungefähr die Höhe der Klebestellen abzüglich der gewünschten Breite des Luftspalts) kann geschaffen werden, indem man die Scheibe entweder Abb. 2 entsprechend vorätzt (isotropes oder anisotropes Naßätzen) oder über Additivtechniken (z. B. Galvanik) die obere Elektrode entsprechend verdickt (vgl. Abb. 3). Um ein möglichst paralleles Aufliegen der oberen Scheibe auf der unteren Scheibe und einen definierten Abstand zwischen den beiden Scheiben zu erreichen, ist es sinnvoll, Abstandshalter auf einer der beiden Scheiben vorzusehen. Diese können je nach Anordnung sowohl aus Metall (Aufdampfen/Aufputtern) oder Dielektrikum (z. B. SiO_2) sein. Auf diese Weise wird der Scheibenabstand weniger abhängig von der exakten Höhe der Klebestellen, der Zähigkeit des Klebstoffs und dem Anpreßdruck des Bondgeräts.

Beschreibung der Wirkungsweise des Meßaufbaus (vgl. Abb. 1)

Innerhalb der energetischen Bandlücke von Halbleitern liegen Oberflächenzustände, die eine endliche Zustandsdichte aufweisen. Wenn die Elektronenaffinität eines Gases mit dem Energieabstand des Oberflächenzustandes vom Vakuumniveau übereinstimmt, kann ein Gasmolekül an der Festkörperoberfläche adsorbiert werden. Durch den anschließenden Elektronentransfer zwischen Gasmolekül und Sensorschicht wird eine Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit im Oberflächenband und somit eine Leitfähigkeitsänderung der Sensorschicht hervorgerufen.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an die beschriebene MIS-Struktur [Metall (4), Isolator (6), Halbleiter (2)] können nun die Leitungsbandkante und die Valenzbandkante verbogen werden. Ebenso wird das Energieniveau der in der Bandlücke liegenden Oberflächenzustände um den gleichen Betrag erhöht bzw. erniedrigt. Bei Betrachtung eines n-Typ-Halbleiters ist Adsorption solange möglich als das Energieniveau der Oberflächenzustände unterhalb der Fermikante liegt. Nun kann bei einer Bandverbiegung nach oben das Energieniveau des Oberflächenzustands so weit nach oben verschoben werden, bis es schließlich oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Jetzt ist keine Adsorption der betreffenden Gasspezies mehr möglich, gleichzeitig ist die Sensitivität gegenüber dem entsprechenden Gas stark eingeschränkt bzw. ausgeschaltet. (Für einen p-Typ-Halbleiter gilt sinngemäß das Gleiche umgekehrt.)

Wenn nun die Konzentration der Gasspezies A von Interesse ist, so muß jeweils die Leitfähigkeit direkt vor und nach Überstreifen der Leitungsbandkante über den Oberflächenzustand gemessen werden. Die Differenz beider Leitfähigkeiten ergibt dann das Sensorsignal ohne Einfluß von Störgasen. Dieser Vorgang kann innerhalb von wenigen Sekunden stattfinden und erlaubt damit eine genügend schnelle Erfassung der Luftschadstoffe.

Ebenso ist die beschriebene Meßanordnung dafür prädestiniert, die physikalischen Eigenschaften wie Trappedichte, Feldeffektbeweglichkeit, etc. von dünnen halbleitenden Schichten zu ermitteln. So kann sie durch on-line-Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit dazu dienen, eine in-situ-Charakterisierung der Präparationsschritte zu erzielen.

Bei der Signalauswertung kann das Anlegen eines externen elektrischen Feldes (im folgenden auch BIAS-

Potential genannt) auf verschiedene Weise von Vorteil sein. Nach Auftreten eines kurzen Gaspulses zeigen Gassensoren in der Regel zwar ein sehr gutes Ansprechverhalten, brauchen danach aber eine relativ lange Erholphase, um den vorhergehenden Frischluftwert wieder zu erreichen. Dies rührt daher, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Eindiffusion des Gases die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Ausdiffusion i. a. deutlich übertrifft. Während der Ausdiffusion und Desorption von der Oberfläche kann der Sensor auf neue Gaspulse entweder gar nicht oder nur schwächer und langsamer ansprechen, da das eigentliche Frischluftsignal noch nicht wieder erreicht wurde (Totzeit). Durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes kann nun Desorption erzwungen werden und die Erholzeit des Sensors wird stark verringert.

Beim Auftreten von Mischgassituationen (Bsp.: Gas X und Gas Y in Inertgas) kann der gleiche Effekt genutzt werden, um die Adsorption von z. B. Gas X zu verhindern. Auf diese Weise kann Gas Y selektiv gemessen werden, die Querempfindlichkeit des Sensors gegen Gas X wird minimiert. Anschließend kann analog dazu die Adsorption von Gas Y verhindert werden und die Konzentration von Gas X selektiv gemessen werden.

Außerdem können durch das Anlegen verschiedener BIAS-Potentiale und Vergleich der aktuellen Ansprechzeiten (in der Regel t_{90} , t_{63} , t_{10} oder die Anfangssteigung des Sensorsignals) im Prüfgasgemisch mit den vorher im Speicher abgelegten Ansprechzeiten in Frischluft Informationen über die Gaszusammensetzung gewonnen werden. Dabei kann natürlich neben dem Betrag des BIAS-Potentials ebenso seine Dauer, seine Wiederholfrequenz und/oder der Verlauf seiner Anstiegsrampe variiert werden. Ebenso ist die Verwendung eines periodischen (sinusförmigen) BIAS-Potentials denkbar. Weiteres zur Vorgehensweise bei der Signalauswertung ist auch dem Abschnitt "Ansprüche" im folgenden sowie den Abbildungen im Anhang zu entnehmen.

Patentanspruch

Meßverfahren und Sensorkonstruktion laut Beschreibung, mit der die Selektivität von Halbleiter-Gassensoren verbessert wird, wobei die Erfassung mehrerer Luftschadstoffe mit einem einzigen Sensor realisiert werden kann, wobei insbesondere der Einfluß der Luftfeuchte minimiert werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß im einfachsten Fall eine Dünnschicht aus Edelmetall oder polykristallinem Silizium abwechselnd im Zeitmultiplex oder gleichzeitig als Heizschicht und als Feldelektrode verwendet wird, daß ein zweiter Wafer, der eine Gegenelektrode enthält, mittels "flip-chip"-Technik, silicon-direct-bonding oder anderen Klebetechniken (z. B. leitfähige organische Klebstoffe) auf den ersten Wafer gebondet wird (vgl. Abb. 1), daß mit entsprechenden Ätzverfahren oder Additivtechniken (vgl. Beschreibung und Abb. 2 und 3) der Abstand des Luftspalts zwischen den beiden Feldelektroden minimiert werden kann, daß bei entsprechendem vorhergehendem Freitäzen der Bondpads auf dem oberen Substrat Waferbonden und anschließendes vereinzeln der Chips möglich ist.

Ferner können durch das Anlegen externer elektrischer Potentiale bei der Auswertung folgende Ver-



fahren genutzt werden,
daß durch kurzzeitiges Anlegen eines BIAS-Poten-
tial nach einem Gaspuls Desorption des zu messen-
den Gases erzwungen werden kann. Hierdurch
wird die Erholzeit des Gassensors verkürzt. In 5
Abb. 4 ist hierzu exemplarisch das zeitliche Verhal-
ten eines typischen Gassensors gegen einen kurzen
Gaspuls (12), einmal ohne (13) und einmal mit (14)
BIAS-Spannung dargestellt [Verlauf der BIAS-
Spannung: (15)]. Entsprechend sind mit (16) und 10
(17) die jeweiligen Erholzeiten ohne und mit BIAS-
Spannung bezeichnet,
daß durch Anlegen eines BIAS-Potentials (18 in
Abb. 5) während einer Messung in Prüfgas dessen
Desorption (19) erzwungen werden kann und da- 15
durch eine Kalibrierung des Sensors in einer Quasi-
Inertgassituation erfolgt. Es kann somit die Lang-
zeitdrift des Sensors auch ohne Spülen mit Frisch-
luft erfaßt werden,
daß bei Mischgassituationen durch dauerhaftes An- 20
legen eines BIAS-Potentials [(23) in Abb. 6] er-
reicht wird, daß ein oder mehrere Gaskomponen-
ten nicht adsorbieren können. Hierdurch wird die
Sensitivität des Sensors gegen diese Gase ausge-
schaltet. Bei veränderbarer BIAS-Spannung kann 25
jeweils zu einem Zeitpunkt selektiv ein Gas erfaßt
werden und so über einen kurzen Zeitraum das zu
überprüfende Gasgemisch vollständig charakteri-
siert werden. In Abb. 6 ist schematisch ein mög-
liches Sensorsignal auf einen Gaspuls (20), der die 30
Komponenten X und Y enthält, dargestellt. Im vor-
liegenden Fall ist (21) das Sensorsignal ohne BIAS-
Spannung, mit (22) ist das Sensorsignal mit BIAS-
Spannung bezeichnet. Der Signalhub ist in diesem
Beispiel also mit exzernem Potential größer, weil 35
die beiden Gaskomponenten sich in ihrer Wirkung
auf das Sensorsignal zum Teil aufheben (z. B. je ein
oxidierendes und ein reduzierendes Gas),
daß auch Variationen im Verlauf des externen Po-
tentials möglich sind. So kann neben einem Rechte- 40
eckpuls mit stufenförmiger Rampe auch ein linea-
rer bzw. beliebiger Spannungsanstieg oder auch ei-
ne (periodische) Wiederholung des Signals verwen-
det werden. Ebenso ist eine (sinusförmige) Modula-
tion des BIAS-Signals möglich, 45
daß die Auswertung des Sensorsignals auf Gaspul-
se (bei konstanter BIAS-Spannung), veränderte BI-
AS-Spannung (bei konstanter Gaszusammenset-
zung) oder gleichzeitige Gas-/Spannungspulse ne-
ben der Ermittlung des Signalhubs (im Vergleich 50
zum Frischluftsignal) auch über den Vergleich der
Ansprechzeiten erfolgen kann. Als Ansprechzeit
kann sowohl die Zeit bis zum Erreichen einer belie-
bigen prozentualen Veränderung des Sensorsignals
(meist t_{90} , t_{10} , etc.) als auch die Anfangssteigung des 55
Signals definiert werden.

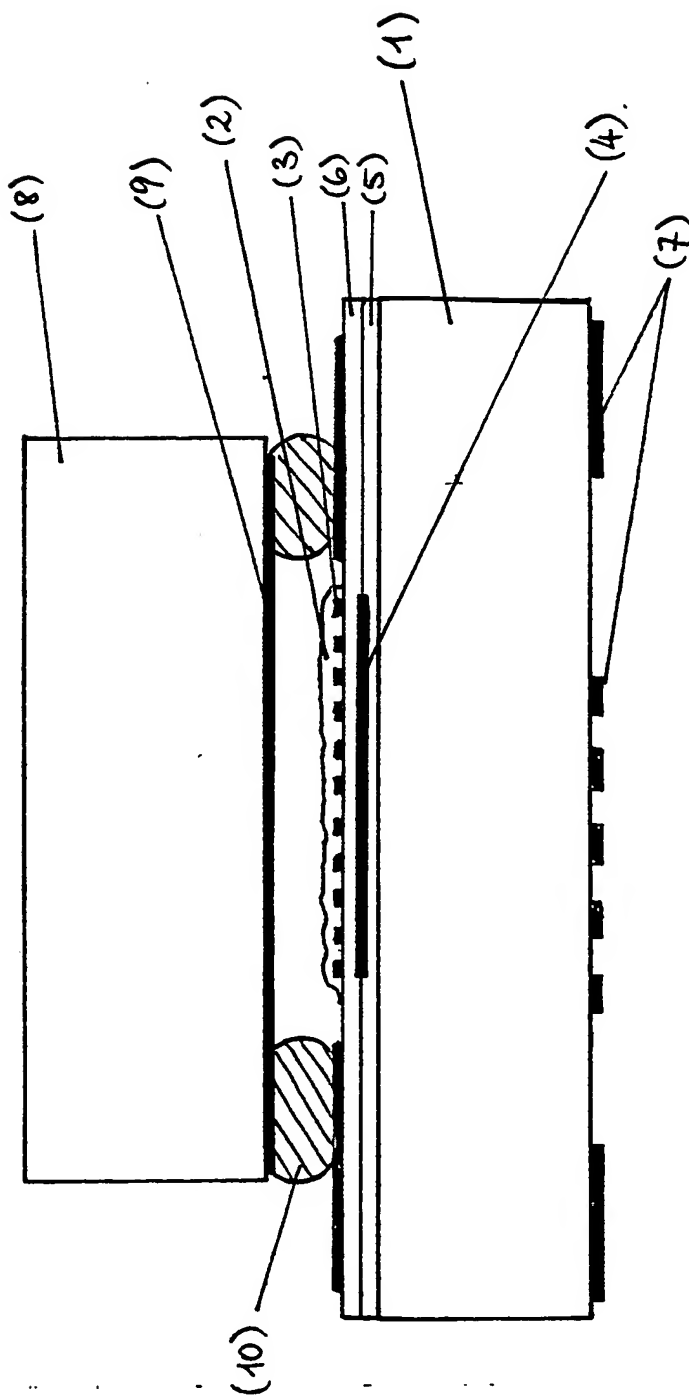
Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

60

65



Abb. 1



ca. 1 mm

Abb. 2

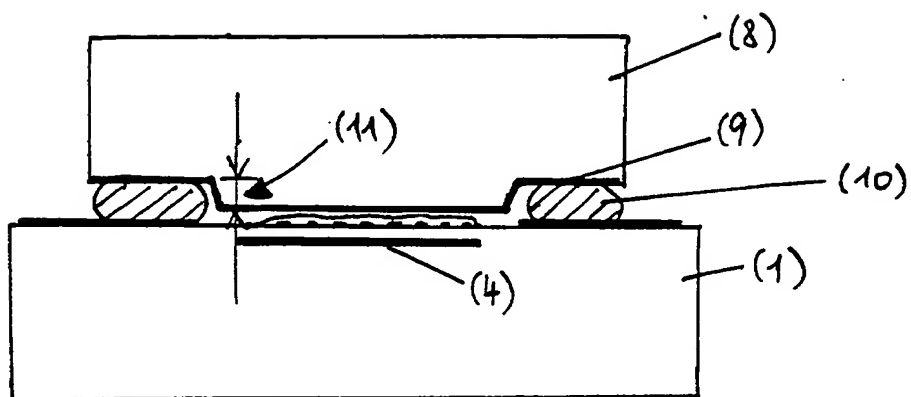


Abb. 3

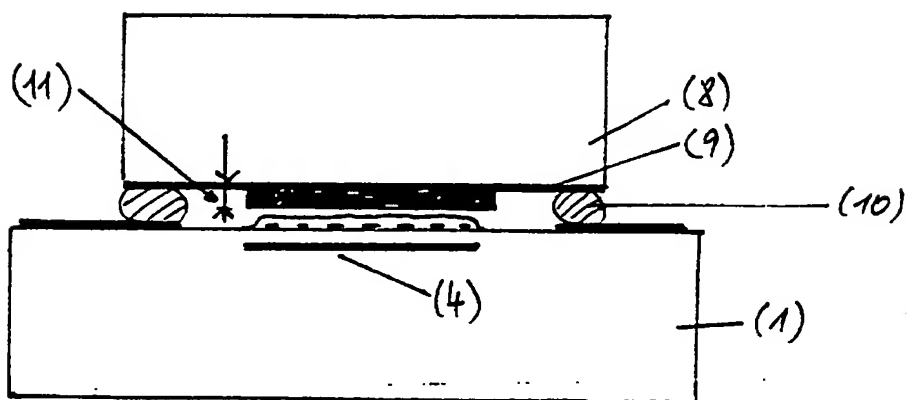


Abb. 4

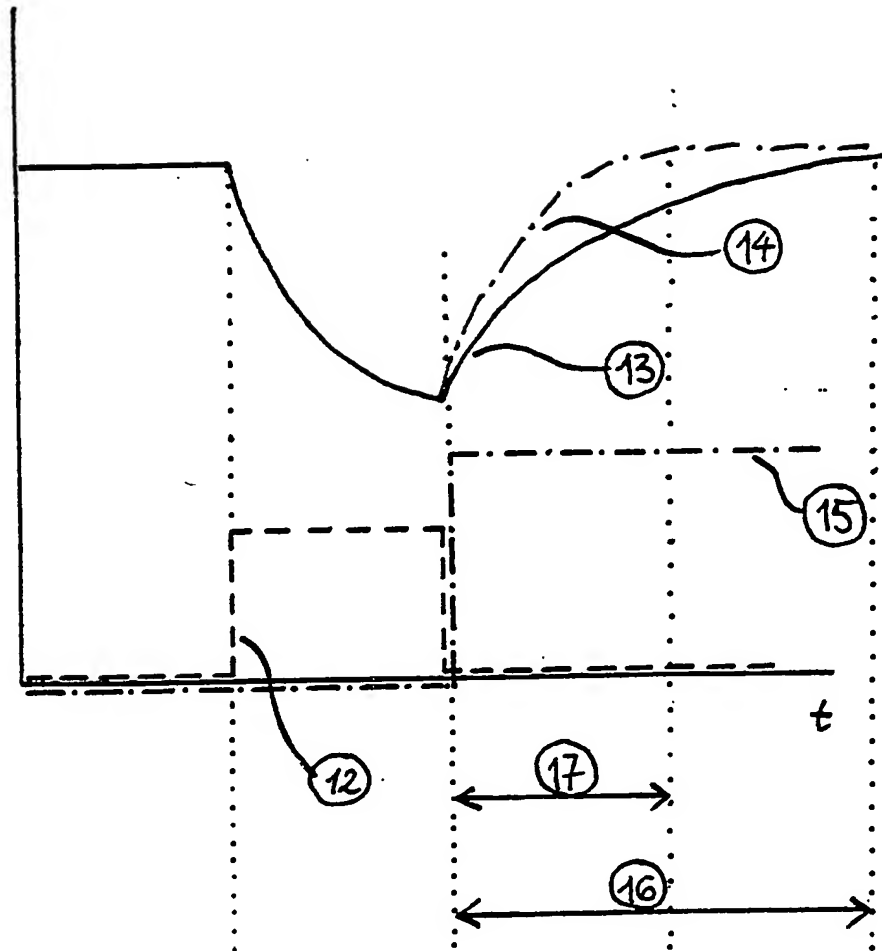


Abb. 5

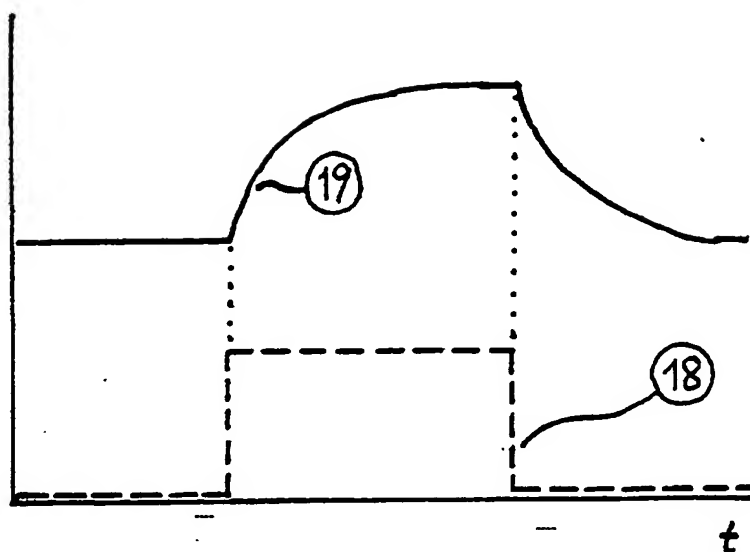


Abb. 6

